



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
43 Offenlegungstag:

P 31 47 118.8
27. 11. 81
1. 7. 82

Behördeneigentlich

DE 3147118 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
28.11.80 JP P166560-80 23.07.81 JP P115483-81

71 Anmelder:
Canon K.K., Tokyo, JP; Coper K.K., Mitaka, Tokyo, JP

74 Vertreter:
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R.,
Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann, H., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Sakai, Kiyoshi, Mitaka, Tokyo, JP; Mabuchi, Minoru;
Suzuki, Toshiko, Tokyo, JP; Egarashi, Yuji, Hino, Tokyo, JP;
Ishikawa, Shozo, Sayama, Saitama, JP

54 »Lichtempfindliches Element für elektrofotografische Zwecke«

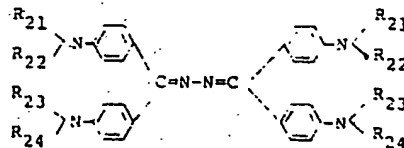
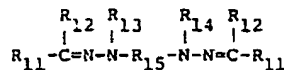
Ein fotoempfindliches Element für elektrofotografische Zwecke ist durch eine Schicht gekennzeichnet, die wenigstens eine Hydrazoneverbindung der folgenden Formel (1) oder wenigstens eine Ketazinverbindung der folgenden Formel (2) enthält:

(Formel 1)

in der Formel (1) bedeuten R_{11} und R_{12} jeweils Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest; R_{13} und R_{14} bedeuten jeweils substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest, und R_{15} bedeutet einen zweiwertigen organischen Rest.

(Formel 2)

In der Formel (2) bedeuten R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} jeweils substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, oder R_{21} und R_{22} stellen zusammen mit dem Stickstoff, der sie verbindet, einen cyclischen Aminorest dar und R_{23} und R_{24} stellen zusammen mit dem Stickstoff, der sie verbindet, einen cyclischen Aminorest dar. (31 47 118)



DE 3147118 A1

TIEDTKE - BÜHLING - KINNE
GRUPE - PELLMANN

3147118

Patentanwälte und
Vertreter beim EPA



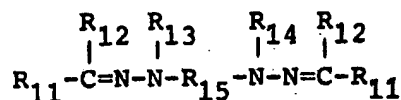
Dipl.-Ing. H. Tiedtke
 Dipl.-Chem. G. Bühling
 Dipl.-Ing. R. Kinne
 Dipl.-Ing. P. Grupe
 Dipl.-Ing. B. Pellmann

Bavariaring 4, Postfach 20 24 03
 8000 München 2
 Tel.: 089 - 5396 53
 Telex: 5-24 845 tipat
 cable: Germaniapatent München
 27. November 1981

DE 1701

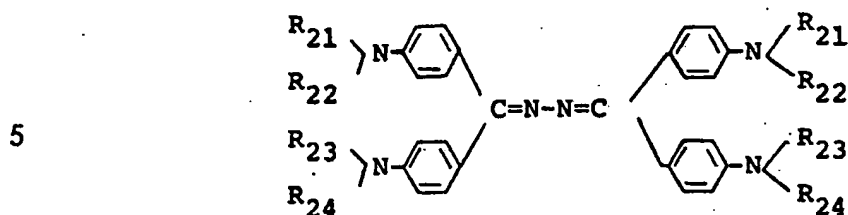
Patentansprüche

1. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element,
 gekennzeichnet durch eine Schicht, die mindestens eine
 Hydrazonverbindung der folgenden Formel (1) oder eine
 Ketazinverbindung der Formel (2) enthält:
 Formel (1)



worin R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff,
 substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder einen sub-
 stituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest
 darstellen; R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander substitu-
 iertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder
 unsubstituiertes Aralkyl, substituiertes oder unsubsti-
 tuiertes Aryl oder einen substituierten oder unsubstitu-
 ierten heterocyclischen Rest bedeuten und R_{15} einen zwei-
 wertigen organischen Rest darstellt;

1 Formel (2):



10 worin R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl bedeuten, oder R_{21} und R_{22} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, einen cyclischen Aminorest darstellen und R_{23} und R_{24} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, einen cyclischen Aminorest darstellen.

20 2. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{11} ein Rest aus der Gruppe p-Dialkylaminophenyl, p-Di-aralkyl-aminophenyl, p-Diarylaminophenyl, p-Morpholinophenyl, p-Piperidinophenyl, p-Pyrrolidinophenyl, p-Alkoxyphenyl, p-Dialkylamino-1-naphthyl und N-Alkylcarbanzoyl ist.

25 3. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_{11} p-Dialkylaminophenyl ist.

30 4. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R_{11} ein Rest aus der Gruppe p-Dimethylaminophenyl, p-Diethylaminophenyl, p-Dipropylaminophenyl und p-Dibutylaminophenyl ist.

35

27.11.81

3147118

-3-

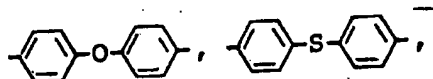
DE 1701

- 1 5. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R_{11} p-Di-
ethylaminophenyl ist.
- 5 6. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß R_{12} Wasserstoff ist.
- 10 7. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß R_{12} substituiertes oder unsubstituiertes Aryl ist.
- 15 8. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aryl
ein Rest aus der Gruppe Phenyl und p-Dialkylaminophenyl
ist.
- 20 9. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{15} ein
zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, der substituiert
sein kann.
- 25 10. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlen-
wasserstoffrest ein Rest aus der Gruppe Alkylen und Ary-
len ist.
- 30 11. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Elemen
nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlen-
wasserstoffrest ein Rest aus der Gruppe Methylen, Ethy-
len, p-Phenylene und 2,7-Naphthylen ist.

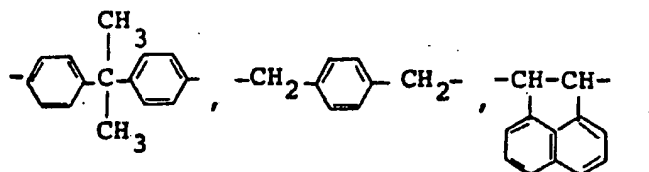
35

1 12. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{15} ein
zweiwertiger organischer Rest aus der Gruppe

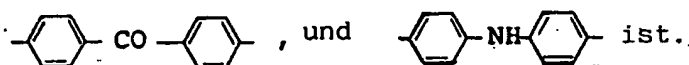
5



10



15



20

13. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{15} ein
zweiwertiger organischer Rest ist, der von einem hetero-
cyclischen Ring aus der Gruppe Pyridin, Chinolin, Carba-
zol, Phenothiazin und Phenoxazin abgeleitet ist.

14. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß R_{15} einen
zweiwertiger organischer Rest bedeutet, der von N-Ethyl-
carbazol abgeleitet ist.

15. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und R_{14}

27-11-61

3147118

-5-

DE 1701

1 gleich oder verschieden sind und jeweils einen Rest aus
der Gruppe Phenyl, p-Dialkylaminophenyl, p-Diaralkyl-
aminophenyl, p-Methoxyphenyl, Naphthyl, Methyl, Ethyl,
n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, t-Butyl, 1,3-
5 Dimethylbutyl, Benzyl, 2-Pyridyl, und 2-Chinolyl bedeu-
ten.

16. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Ele-
10 ment nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13}
und R_{14} gleich oder verschieden sind und jeweils einen
Rest aus der Gruppe Phenyl, p-Dimethylaminophenyl, p-Di-
ethylaminophenyl, p-Dibenzylaminophenyl, p-Ethoxyphenyl,
 β -Naphthyl, Methyl, Ethyl, und 1,3-Dimethylbutyl bedeu-
15 ten.

17. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und
20 R_{14} jeweils Phenylgruppen sind.

18. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und
 R_{14} jeweils p-Diethylaminophenylgruppen sind.

25 19. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und
 R_{14} jeweils β -Naphthylgruppen sind.

30 20. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und
 R_{14} jeweils Methylgruppen sind.

35 21. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element

- 1 nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und R_{14} jeweils Ethylgruppen sind.

22. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
5 nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} eine 1,3-Dimethylbutylgruppe und R_{14} eine Phenylgruppe ist.

23. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{21} , R_{22} ,
10 R_{23} und R_{24} gleich oder verschieden sind und jeweils einen Rest aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Benzyl, 2-Dimethylaminoethyl und 2-Ethoxyethyl bedeuten.

24. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
15 nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} jeweils Ethylgruppen sind.

25. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
20 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{21} und R_{22} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet und R_{23} und R_{24} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, jeweils einen Ring aus der Gruppe Pyrrolidin-, Piperadin- und Morpholin-Ringe bilden.

26. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination aus den benachbarten Resten R_{21} und R_{22} mit dem Stickstoffatom, das R_{21} und R_{22} verbindet, und die Kombination aus den benachbarten Resten R_{23} und R_{24} mit dem Stickstoffatom, das R_{23} und R_{24} verbindet, jeweils einen Pyrrolidinring bildet.
30

27. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
35 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht,

1 die wenigstens eine Hydrazonverbindung oder eine Ketazin-
verbindung enthält, die Funktion hat, die in einer La-
dungserzeugungsschicht erzeugte elektrische Ladung zu
transportieren.

5'

28. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die elek-
trischen Ladungen Löcher enthalten oder aus Löchern be-
stehen.

10

29. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die
Schicht, die wenigstens eine Hydrazonverbindung oder we-
nigstens eine Ketazinverbindung enthält, in Berührung
mit der Ladungserzeugungsschicht steht bzw. ausgebildet
ist.

15

30. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die
Schicht, die wenigstens eine Hydrazonverbindung oder we-
nigstens eine Ketazinverbindung enthält, auf bzw. über
der Ladungserzeugungsschicht ausgebildet bzw. angeordnet
ist.

20
25

31. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht eine Verbindung aus der Gruppe
Azopigmente, Pyryliumfarbstoffe, Thiopyryliumfarbstoffe,
Triarylmethanfarbstoffe, Thiazinfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Phthalo-
cyaninfarbstoffe, Indigofarbstoffe, Thioindigofarbstoffe, Chin-
acridonpigmente, Quadratsäurepigmente und polycyclische
Chinonpigmente enthält.

30
35

1 32. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht ein Bisazopigment und ein Binde-
mittel enthält.

5

33. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht Methin-Farbstoffe, die von Qua-
dratsäure abgeleitet sind, und ein Bindemittel enthält.

10

34. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht aus einem durch Vakuumaufdampfung
gebildeten Film aus Selen-Tellur besteht.

15

35. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht aus einer Schicht aus amorphem Sili-
cium besteht.

20

36. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht
aus amorphem Silicium durch Abscheidung mittels Glimment-
ladung gebildet worden ist.

25

37. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht aus einem durch Vakuumaufdampfung
gebildeten Film aus einem Perylen-Pigment besteht.

30

38. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht auf einer leitfähigen Schicht aus-
gebildet ist.

35

1 39. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zwi-
schenschicht zwischen der leitfähigen Schicht und der
Ladungserzeugungsschicht ausgebildet ist.

5 40. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht,
die wenigstens eine der Hydrazonverbindungen oder der
10 Ketazinverbindungen enthält, ein organisches, fotoleitfä-
higes Polymeres und ein Ladungserzeugungsmaterial enthält.

15 41. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß das foto-
leitfähige Polymere Poly(N-vinylcarbazol) ist.

20 42. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß es aus we-
nigstens einer Hydrazonverbindung oder wenigstens einer
Ketazinverbindung, einem Ladungserzeugungsmaterial und
einem organischen fotoleitfähigen Polymeren besteht.

25 43. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das foto-
leitfähige Polymere Poly(N-vinylcarbazol) ist.

30

35



Canon Kabushiki Kaisha
Tokyo, Japan
und
Copyer Kabushiki Kaisha
Tokyo, Japan

Lichtempfindliches Element für elektrofotografische
Zwecke

Die Erfindung betrifft elektrofotografische, fotoempfindliche Elemente und insbesondere fotoempfindliche Elemente für elektrofotografische Zwecke mit einer fotoempfindlichen Schicht, die ein neues, organisches, fotoleitfähiges Material, nämlich eine Verbindung mit einer Hydrazongruppe (nachstehend kurz Hydrazonverbindung genannt) oder eine Verbindung mit einer Ketazingruppe (nachstehend kurz Ketazinverbindung genannt) enthält.

Seit langem sind anorganische, fotoleitfähige Materialien, beispielsweise Selen, Cadmiumsulfid, Zinkoxid und so weiter bekannt, die als fotoleitfähige Materialien für elektrofotografische, fotoempfindliche Elemente verwendet werden. Diese fotoempfindlichen Materialien weisen

1 zwar viele Vorteile auf, die beispielsweise darin beste-
hen, daß sie an einem dunklen Ort auf geeignete Potentia-
le aufgeladen werden können, daß die Ladung an einem
dunklen Ort in geringem Maße abgegeben wird und daß die
5 Ladung durch Belichtung schnell abgeleitet bzw. abgegeben
werden kann, jedoch haben sie auch zahlreiche Nachteile.
Im Falle von fotoempfindlichen Elementen des Selen-Typs
schreitet die Kristallisation des fotoempfindlichen Mate-
rials unter dem Einfluß der Umgebungsbedingungen, wie
10 Temperatur, Feuchtigkeit, Staub und Druck leicht voran,
und zwar besonders merklich, wenn die Umgebungstemperatur
40°C überschreitet, was zu einer Erniedrigung der Lade-
fähigkeit und zu weißen Flecken auf dem Bild führt. Bei
15 Einsatz dieser fotoempfindlichen Elemente und fotoemp-
findlichen Elementen vom Cadmiumsulfid-Typ kann eine
stabile Empfindlichkeit und Haltbarkeit im wiederholten
Betrieb unter Bedingungen hoher Feuchte nicht erhalten
werden. Im Falle von fotoempfindlichen Elementen des
20 Zinkoxidtyps, die zur Sensibilisierung ein Sensibilisie-
rungspigment benötigen, wobei Bengalrosa ein typisches
sensibilisierendes Pigment ist, können stabile Bilder
über eine lange Zeitdauer nicht erhalten werden,
da das sensibilisierende Pigment dazu neigt, die durch
25 Koronaladung erfolgte Aufladung zu verschlechtern und
bei Belichtung ein Ausbleichen zu verursachen.

Andererseits sind verschiedene Arten von organischen
30 fotoleitfähigen Polymeren bekannt geworden, von denen
das erste Polyvinylcarbazol war. Obwohl diese Polymeren
im Vergleich mit den anorganischen, fotoleitfähigen Mate-
rialien im Hinblick auf die Filmbildungseigenschaft,
geringes Gewicht und in einigen anderen Punkten verbes-
35 sert sind, haben sie bisher in der Praxis keine Anwendung

- 1 gefunden, weil sie noch unbefriedigende Filmbildungseigen-
schaften besitzen und den anorganischen, fotoleitfähigen
Materialien, im Hinblick auf Empfindlichkeit, Halt-
barkeit und Stabilität gegenüber Änderungen der Umge-
5 bungsbedingungen unterlegen sind.

Daneben sind die folgenden, niedermolekularen organischen
fotoleitfähigen Materialien beschrieben worden.

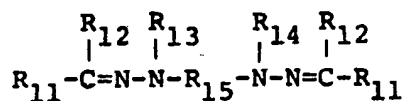
- 10 1-Phenyl-3-(p-diethylaminostyryl)-5-(p-diethylaminophe-
nyl)pyrazolin (US-PS 3 837 851), Hydrazone (US-PS 4 150
987), 9-Styrylanthracene (Jap. Offenlegungsschrift Nr.
94828/1976 und 94829/1876), 4-Chlorooxazole (Jap. Offen-
legungsschrift Nr. 53278/1980), 2-Aza-g-fluorenone (Jap.
15 Offenlegungsschrift Nr. 71236/1973), Bis(p-dialkylamino-
styryl)phenyle (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 31773/1975),
2,6-Bisstyryl-pyridine (Jap. Offenlegungsschrift Nr.
94828/1976), Spiro-pyrazoline (Jap. Offenlegungsschrift
Nr. 112637/1979), N-(p-Dialkylaminophenyl)carbazole (Jap.
20 Offenlegungsschrift Nr. 119925/1979), 2,5-Bis(p-dialkyl-
aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole (Jap. Offenlegungsschrift
Nr. 121742/1979), Bis(p-dialkyl-aminophenyl)alkane (Jap.
Offenlegungsschrift Nr. 17105/1980), und Bis(p-dialkyl-
aminophenyl)-chinolinoalkane (Jap. Offenlegungsschrift
25 Nr. 108667/1980).

- Unter Verwendung geeigneter Bindemittel kann die mangelnde
Filmbildungseigenschaft dieser niedermolekularen,
organischen, fotoleitfähigen Materialien behoben werden,
30 was ein Problem bei den organischen, fotoleitfähigen
Polymeren darstellt. Jedoch sind die niedermolekularen,
organischen, fotoleitfähigen Materialien im Hinblick
auf die Empfindlichkeit noch unbefriedigend.

1. Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines neuen, elektrofotografischen, fotoempfindlichen Elementes, mit einem neuen, organischen, fotoleitfähigen Material, das die vorstehend aufgeführten Nachteile nicht besitzt.
- 5 Gemäß eines weiteren Aspektes der Erfindung soll eine geeignete Ladungs-transportierende Verbindung für die Verwendung in fotoempfindlichen Schichten mit einem Schichtaufbau vorgesehen werden, der eine Ladungserzeugungsschicht und eine Ladungstransportschicht umfaßt.

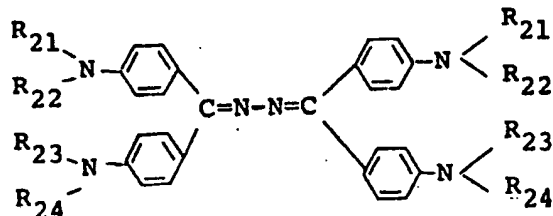
10

- Gegenstand der Erfindung ist ein fotoempfindliches Element für elektrofotografische Zwecke, das durch eine Schicht gekennzeichnet ist, die wenigstens eine Hydrazonverbindung der folgenden Formel (1) oder wenigstens eine Ketazinverbindung der Formel (2) enthält:
- 15 Formel (1)



20

- worin R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest bedeuten, R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest bedeuten und R_{15} einen
- 25 Rest bedeuten, R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest bedeuten und R_{15} einen
- 30 zweiwertigen, organischen Rest darstellt;
- Formel (2)

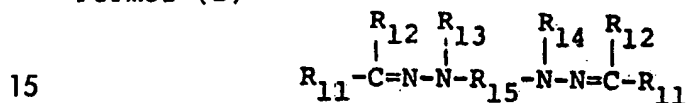


35

1 worin R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander substituier-
 5 tes oder unsubstituiertes Alkyl, substituier-
 tes oder unsubstituiertes Aralkyl oder substituier-
 tes oder unsubstituiertes Aryl
 bedeuten oder R_{21} und R_{22} zusammen mit dem Stickstoff-
 atom, das sie verbindet, einen cyclischen Aminorest dar-
 stellen und R_{23} und R_{24} zusammen mit dem Stickstoffatom
 das sie verbindet, einen cyclischen Aminorest darstellen.

10 Die erfindungsgemäß verwendeten spezifischen Hydrazon-
 und Ketazinverbindungen können durch die folgenden For-
 meln (1) bzw. (2) dargestellt werden.

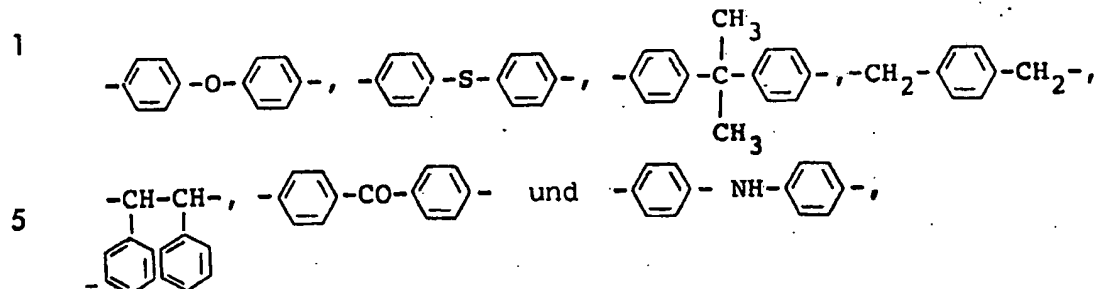
Formel (1)



In der Formel bedeuten R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander
 Wasserstoff, Aryl (beispielsweise Phenyl, Naphthyl,
 20 Anthryl usw.) oder einen heterocyclischen Rest (einen
 einwertigen heterocyclischen Rest, der von beispielsweise
 Pyridin, Chinolin, Carbazol, Phenothiazin, Phenoxazin
 usw. abgeleitet ist), wobei das Aryl und der heterocycli-
 sche Rest auch Substituenten aufweisen können. Das Aryl
 25 ist bevorzugt durch eine disubstituierte Aminogruppe,
 (z.B. Dialkylamino wie Dimethylamino; Diethylamino, Dipro-
 pylamino und Dibutylamino, oder Diarylamino, wie Diben-
 zylamino, Diphenethylamino, Ditolylamino und Dixylamino)
 und eine cyclische Gruppe (z.B. Morpholino, Pyrrolidino
 30 und Piperidino), oder eine Alkoxygruppe, (z.B. Methoxy,
 Ethoxy, Propoxy und Butoxy), insbesondere in 4-Stellung
 substituiert, wenn das Aryl, Phenyl oder Naphthyl ist.
 Alternativ kann das Aryl und der heterocyclische Rest
 35 durch Alkyl, (z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl,

- 1 n-Butyl, t-Butyl, n-Amyl und t-Amyl) oder Halogen, (z.B. Chlor, Brom oder Jod) sein.

- 5 R_{13} und R_{14} bedeuten unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, (z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, t-Butyl, n-Amyl, t-Amyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, 2-Methoxyethyl und 3-Methoxypropyl) substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl, (z.B. Benzyl, Phenethyl, Chlorbenzyl, Dichlorbenzyl, Methoxybenzyl, α -Naphthylmethyl und β -Naphthylmethyl), substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, (z.B. Phenyl, Toly, Xyl, Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, 15 Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Cyanophenyl, α -Naphthyl und β -Naphthyl) oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest (einwertiger, heterocyclischer Rest, abgeleitet von Pyridin, Chinolin, Carbazol, Phenothiazin, Phenoxazin usw., der durch Alkyl, bei- 20 spielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Amyl und dergleichen, Halogen, etwa Chlor, Brom und dergleichen Alkoxy, etwa Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy und dergleichen, Cyano und dergleichen substituiert sein kann).
- 25 R_{15} bedeutet einen zweiwertigen organischen Rest einschließlich zweiwertige Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Alkylene, etwa Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen, und Arylene, wie Phenylen, Naphthylen und 30 Biphenylene; zweiwertige heterocyclische Reste, die von Pyridin, Chinolin, Carbazol, Phenothiazin, und Phenoxazin abgeleitet sind und die folgenden Reste:

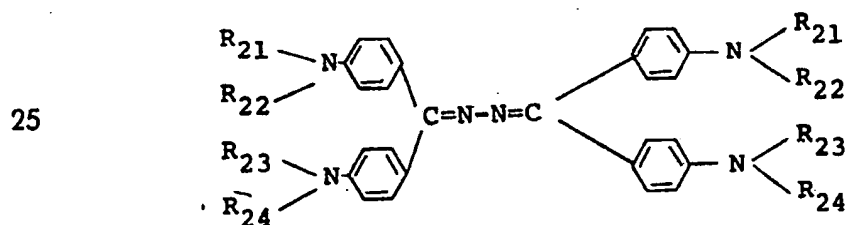


10

Diese zweiwertigen organischen Reste können durch Alkyl (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Amyl und Octyl, Halogen, (z.B. Chlor, Brom oder Jod) Alkoxy, (wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy) Nitro, Cyano, substituiertes Amino, (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Dibutylamino, Dibenzylamino und Diphenylamino) Acylamino, (z.B. Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino und Toluoylamino) Hydroxyl, Carboxyl und Sulfo substituiert sein.

20

Formel (2)



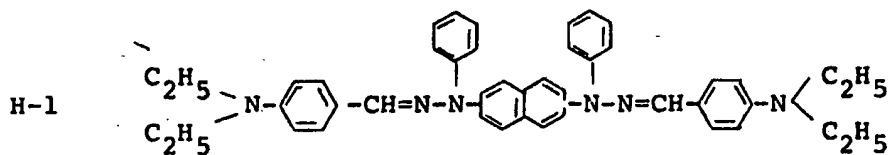
30 In der Formel bedeuten R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl, etwa Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Amyl und Octyl, Aralkyl, wie Benzyl und Phenethyl, oder Aryl, wie Phenyl Toly, Xylyl, α -Naphthyl und β -Naphthyl. Die Kombination von R_{21} und R_{22} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, und die Kombination von R_{23} und R_{24}

35

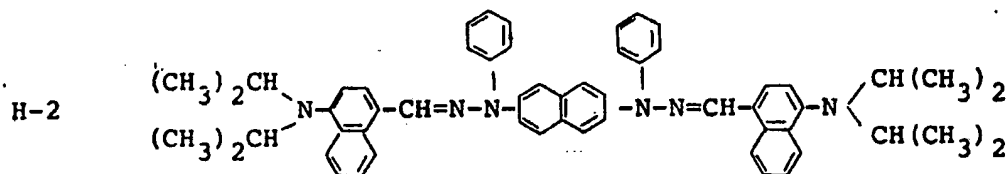
zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, können jeweils eine cyclische Aminogruppe, beispielsweise eine Morpholino-, Pyrrolidino-, Piperidinogruppe oder ähnliche Gruppen bilden. Das Alkyl, Aralkyl, Aryl und die cyclische Aminogruppe können auch durch Alkoxy, (wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy) Dialkylamino, (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino und Dibutylamino) Diaralkylamino, (z.B. Dibenzylamino und Diphenethylamino) Diarylamino, (z.B. Diphenylamino, Ditolylamino und Dixylylamino) oder Halogen, (z.B. Chlor, Brom oder Jod) substituiert sein. Ferner kann das Aralkyl und die cyclische Aminogruppe auch durch Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl substituiert sein.

Beispiele der durch die vorstehend aufgeführte Formel (1) dargestellten Hydrazonverbindungen werden nachstehend aufgeführt.

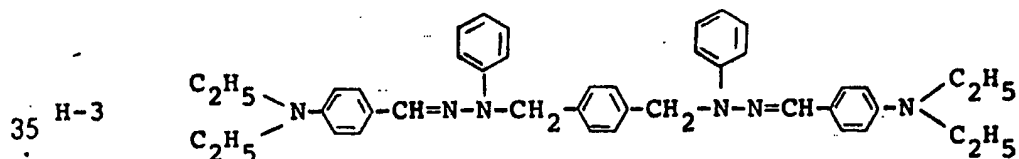
20



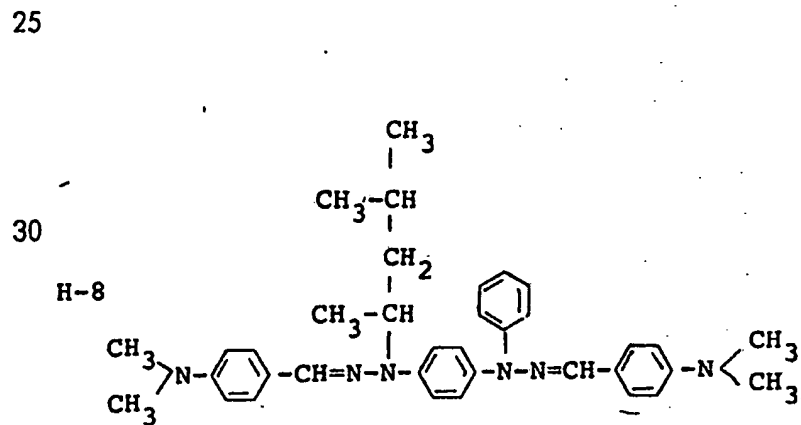
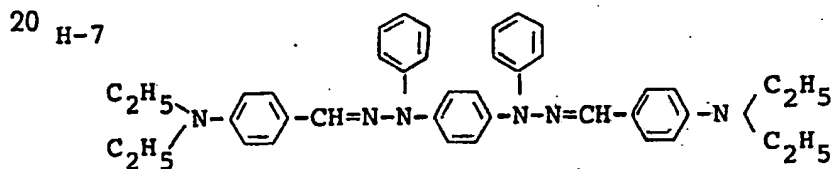
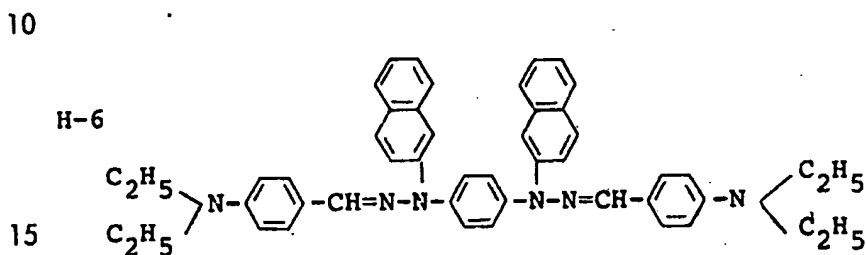
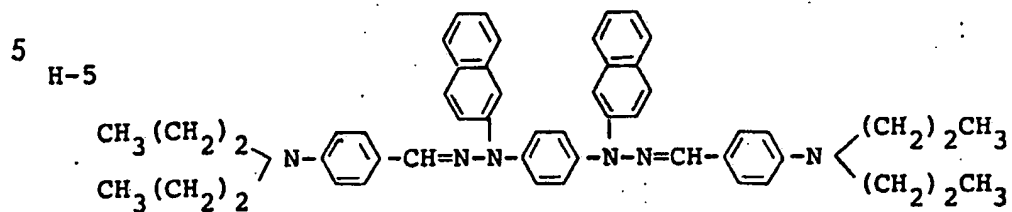
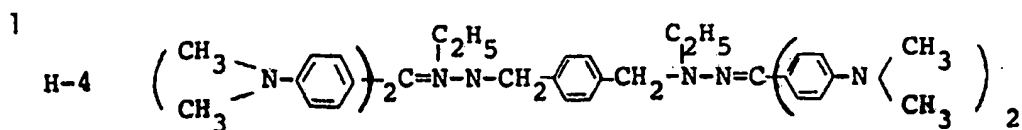
25



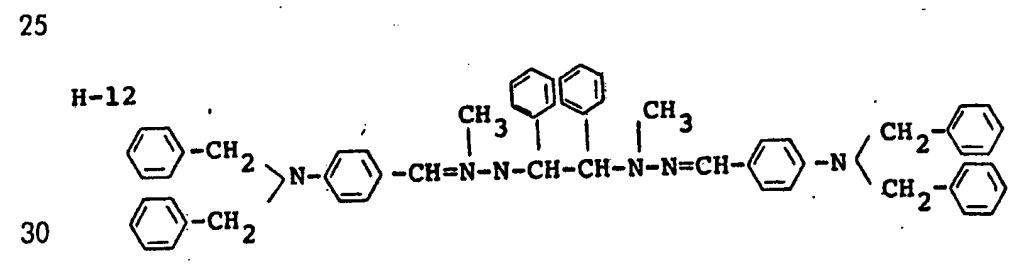
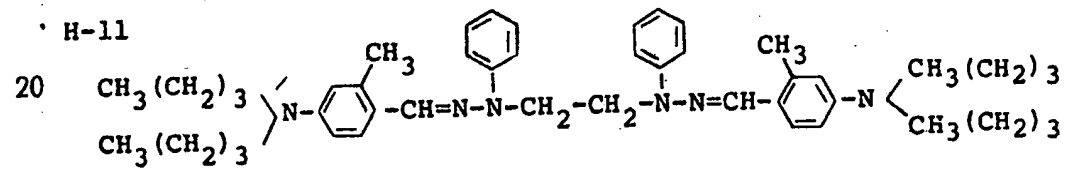
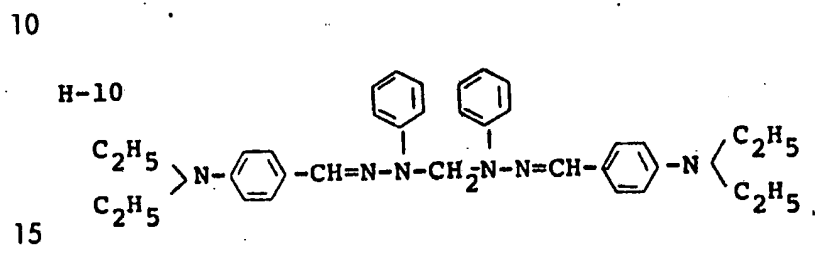
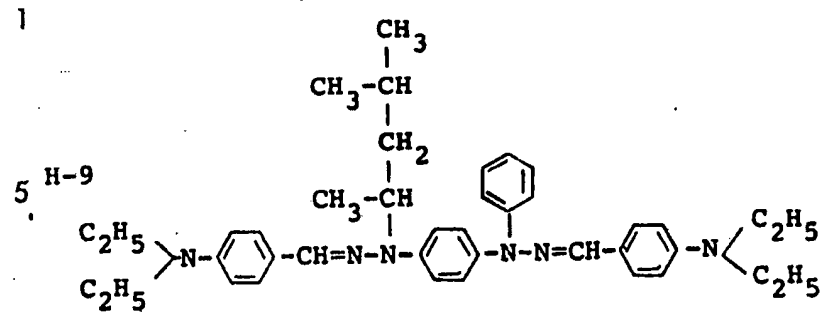
30



35

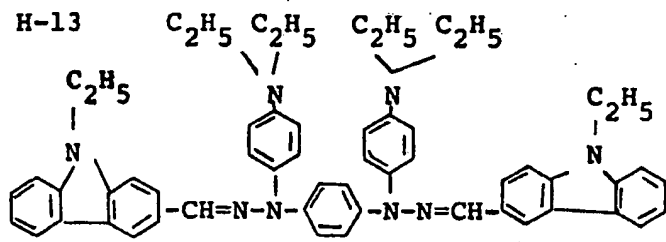


35

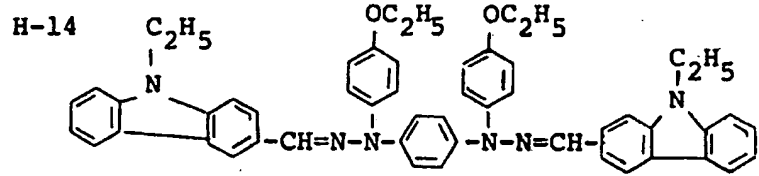


1

5

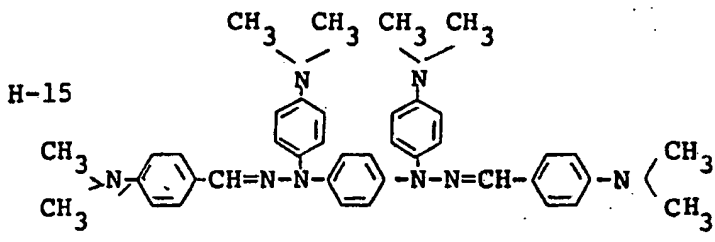


10



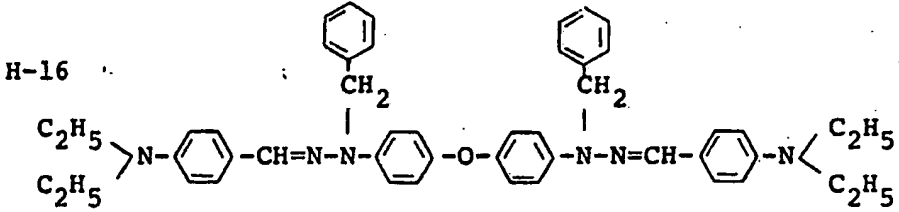
15

20



25

30

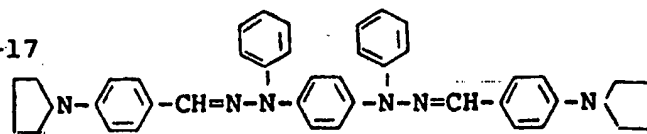


35

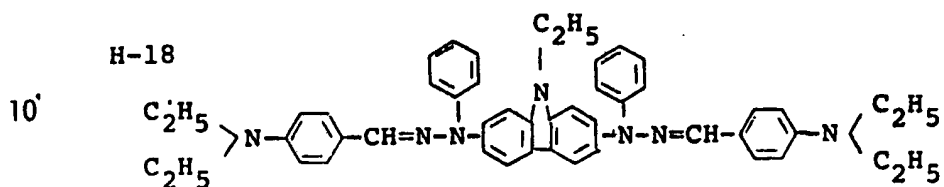
22 11 61

DE 1701

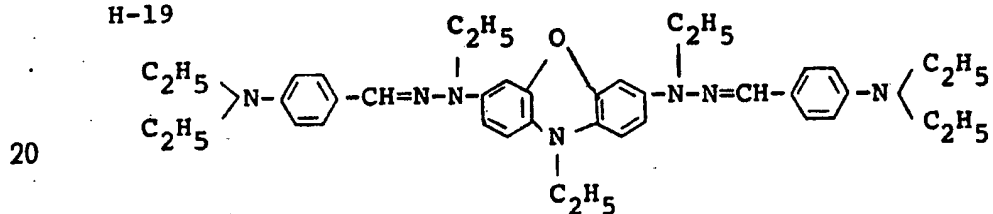
H-17



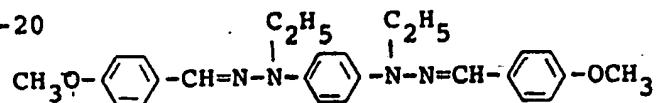
H-18



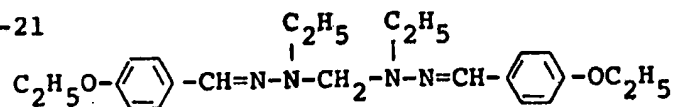
H-19



H-20



H-21

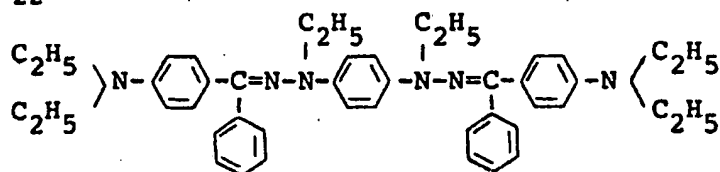


35

1

H-22

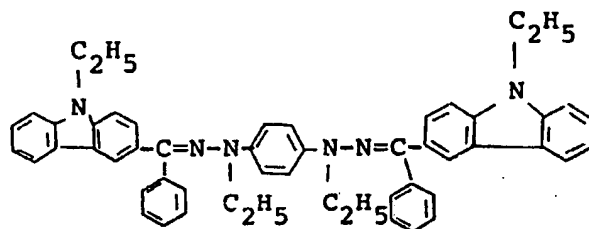
5



10

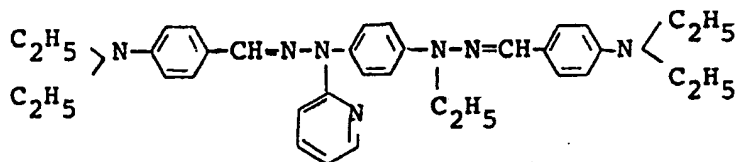
H-23

15



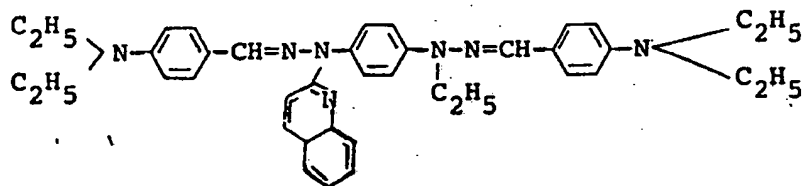
20

H-24



25

H-25



30

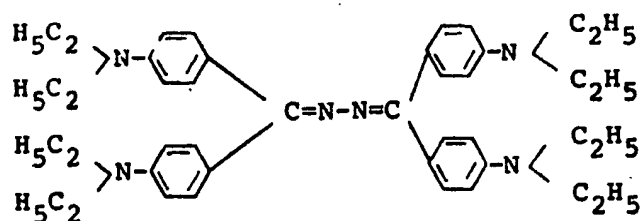
Diese Verbindungen können allein oder in Kombination mit anderen verwendet werden. Beispiele der durch die vorstehend erwähnte Formel (2) dargestellten Ketazinverbindungen sind nachstehend aufgeführt:

35 Verbindung Nr.

1

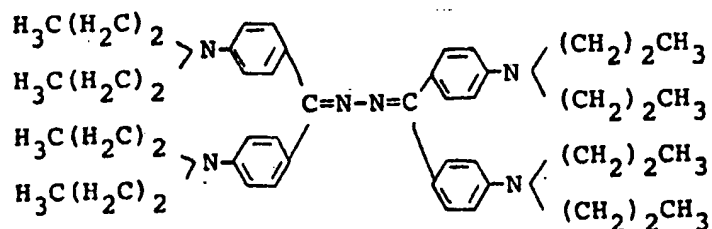
K-1

5



10

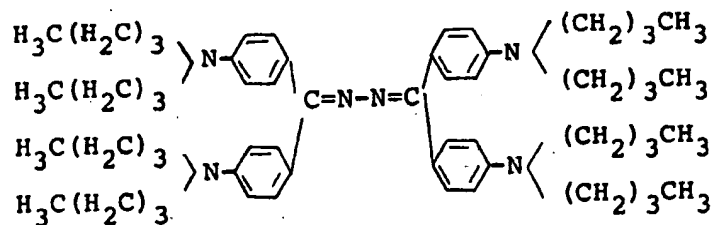
K-2



15

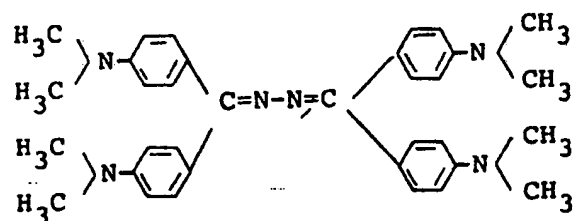
K-3

20



25

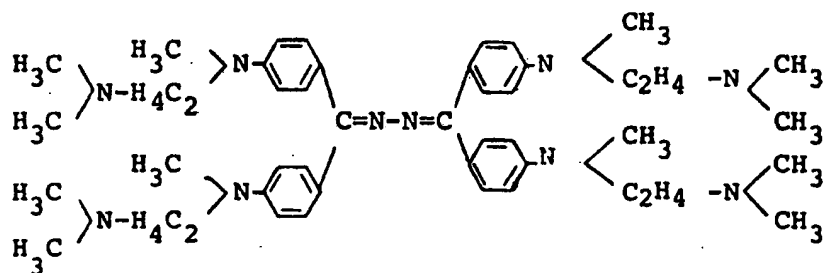
K-4



30

K-5

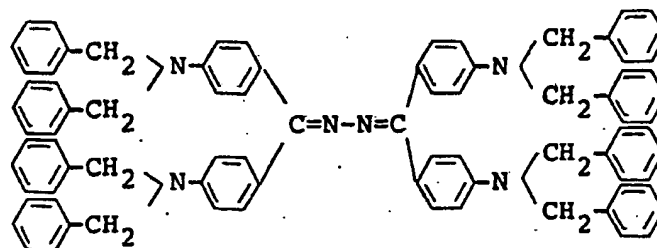
35



1

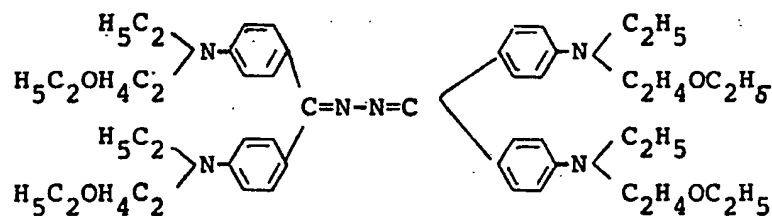
K-6

5



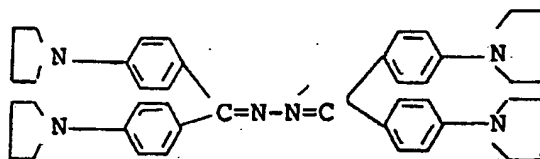
10

K-7



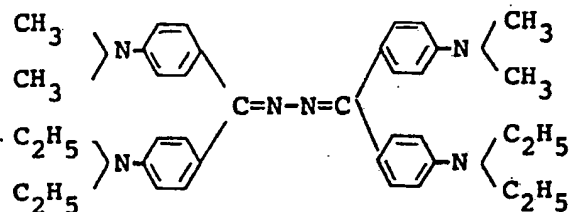
15

K-8



20

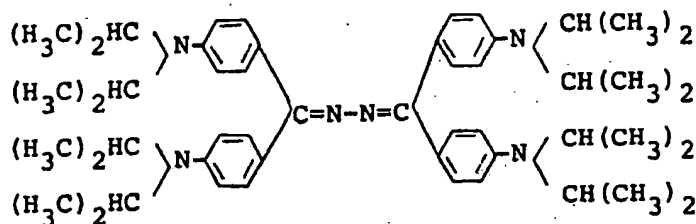
K-9



25

K-10

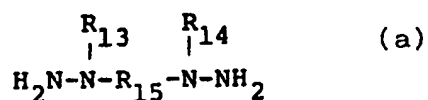
30



35

- 1 Diese Verbindungen können alleine oder in Kombination mit anderen verwendet werden.

- 5 Die durch die Formel (1) dargestellten Hydrazonverbindungen können in üblicher Weise synthetisiert werden, indem man ein Hydrazin der Formel



10

(worin R_{13} , R_{14} und R_{15} die vorstehend definierte Bedeutung besitzen) mit einer Carboxylverbindung der Formel

15



- umsetzt (worin R_{11} und R_{12} die vorstehend definierte Bedeutung besitzen).
- 20

Ein Verfahrensbeispiel zur Synthese einer typischen erfindungsgemäß verwendbaren Hydrazonverbindung wird nachstehend erläutert.

25

Synthesebeispiel 1

Synthese der Hydrazonverbindung Nr. H-1

30

- Eine Mischung von 10,89 g (0,032 Mol) einer Hydrazinverbindung der Formel (a), worin R_{13} und R_{14} jeweils Phenyl bedeuten und R_{15} 2,7-Naphthylen ist, 11,35 g (0,064 Mol) einer Carbonylverbindung der Formel (b), worin R_{11} p-Diethylaminophenyl und R_{12} Wasserstoff ist, 100 ml Ethanol
- 35

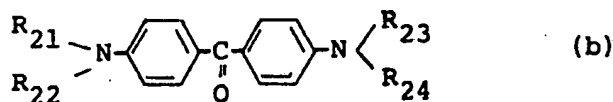
- 1 und 100 ml Essigsäure wurde eine Stunde lang zur Durchführung der Reaktion gerührt. Die resultierende Lösung wurde in Wasser gegossen und der resultierende Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Dieser Kuchen
 5 wurde aus Methylethylketon umkristallisiert; es wurden 6,33 g gelbe Kristalle erhalten (Schmelzpunkt 147,5 - 150,0°C, Ausbeute 30 %).

10 Elementaranalyse

	berechnet für $C_{44}H_{46}N_6$	gefunden
C	80.19%	80.17%
15 H	7.05%	7.06%
N	12.76%	12.77%

- 20 In gleicher Weise können andere erfindungsgemäß verwendbare Hydrazonverbindungen synthetisiert werden.

Die durch die Formel (2) dargestellten Ketazinverbindungen können in üblicher Weise synthetisiert werden, indem
 25 man Hydrazin mit einer Ketonverbindung der Formel



30

umsetzt (worin R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} die vorstehend definierten Bedeutungen besitzen).

- 35 Ein Herstellungsbeispiel für die Synthese einer erfindungsgemäß verwendbaren Ketazinverbindung wird nachstehend erläutert.

Synthesebeispiel 2

Synthese der Ketazinverbindung Nr. K-1

- 5 In einen 100 ml Dreihalskolben wurden 10,38 g (0,032 Mol) 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon, 15 ml Essigsäure und 1 g (0,016 Mol) Hydrazinhydrat (80 %) eingesetzt, und die Reaktion wurde bei 115°C eine Stunde lang durchgeführt. Die resultierende Flüssigkeit wurde abgekühlt
10 und in Methanol gegossen. Der resultierende Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methylethylketon umkristallisiert, wobei 2,48 g orange gefärbte Kristalle erhalten wurden (Schmelzpunkt
15 207-209°C, Ausbeute, bezogen auf das Keton: 24,0 %).

Elementaranalyse:

20	berechnet für	$C_{42}H_{56}N_6$	gefunden
	C	78.20%	78.16%
	H	8.77%	8.79%
25	N	13.03%	13.05%

- 30 In gleicher Weise können andere erfindungsgemäß verwendbare Ketazinverbindungen synthetisiert werden.

- 35 Die Hydrazon- und Ketazinverbindungen, die durch die Formeln (1) bzw. (2) dargestellt werden, können in irgendeinem Typ von elektrofotografischen, fotoempfindlichen Elementen, bei denen organische, fotoleitfähige

- 1 Materialien eingesetzt werden, angewendet werden. Von diesen fotoempfindlichen Elementen werden die folgenden Typen bevorzugt:
- 5 1) Lichtempfindliche Elemente, bei denen durch Kombination einer Elektronen abgebenden Substanz und einer Elektronen aufnehmenden Substanz ein Charge-Transfer-Komplex gebildet wird;
 - 10 2) Lichtempfindliche Elemente, bei denen ein organisches, fotoleitfähiges Material durch Zugabe eines Farbstoffs sensibilisiert wird;
 - 15 3) Lichtempfindliche Elemente, bei denen ein Pigment in einer Löchermatrix dispergiert ist;
 - 20 4) Lichtempfindliche Elemente, bei denen die Funktionen einer Ladungserzeugungsschicht und einer Ladungstransportschicht zugewiesen werden;
 - 25 5) Lichtempfindliche Elemente, bei denen als Hauptkomponenten der fotoleitfähigen Schicht ein organisches, fotoleitfähiges Material und ein kokristalliner Farbstoff-Harz-Komplex eingesetzt werden, und
 - 30 6) Lichtempfindliche Elemente, die einen Charge-Transfer-Komplex enthalten, dem ein organisches und ein anorganisches Ladungserzeugungsmaterial zugesetzt worden ist.

Die Typen 3) bis 6) werden besonders bevorzugt. Wenn die erfindungsgemäß eingesetzten Hydrazonverbindungen der Formel (1) oder Ketazinverbindungen der Formel (2) bei lichtempfindlichen Elementen des Typs 4) angewandt werden, d.h., wenn sie als Ladungstransportmaterial in

1 den Ladungstransportschichten von lichtempfindlichen
Elementen vom Typ 4) eingesetzt werden, worin die Funk-
tionen der Ladungserzeugungsschicht zugewiesen werden,
hat das resultierende fotoempfindliche Element eine ver-
5 besserte Empfindlichkeit und ein niedrigeres Restpoten-
tial. Dies beruht darauf, daß die erwähnten Hydrazon-
oder Ketazinverbindungen dazu befähigt sind, die in der
Ladungserzeugungsschicht erzeugten Ladungen in wirksamer
10 Weise zu transportieren, wenn die Schicht, die die er-
wähnte Hydrazon- oder Ketazinverbindung enthält, in Be-
rührung mit der Ladungserzeugungsschicht ausgebildet
wird bzw. so ausgelegt wird, daß sie die Ladungserzeu-
15 gungsschicht berührt. In diesem Falle kann der Empfind-
lichkeitsabfall und der Anstieg des Restpotentials beim
wiederholten Betrieb auf ein praktisch vernachlässigbares
Ausmaß unterdrückt werden. Demgemäß werden die fotoemp-
findlichen Elemente vom Typ 4) nachstehend im Detail
beschrieben.

20

Ein Schichtaufbau umfaßt im wesentlichen eine leitfähige
Schicht, eine Ladungserzeugungsschicht und eine Ladungs-
transportschicht und die Ladungserzeugungsschicht kann
entweder über oder unter der Ladungstransportschicht
25 angeordnet sein. Im Falle der wiederholten Verwendung
des fotografischen, fotoempfindlichen Elementes ist ein
Schichtaufbau in der Reihenfolge leitfähige Schicht,
Ladungserzeugungsschicht und Ladungstransportschicht
bevorzugt, hauptsächlich wegen der physikalischen Festig-
30 keit und in bestimmten Fällen wegen der Ladungshalteei-
genschaften. Ggf. kann eine Haft- bzw. Verklebungsschicht
zwischen der leitfähigen Schicht und der Ladungserzeu-
gungsschicht zum Zwecke der Verbesserung der Haftung
35 zwischen beiden Schichten vorgesehen werden.

- 1 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Elementes ist in Fig. 1 gezeigt. Hierbei bedeutet (1) eine leitfähige Schicht, (2) eine Ladungserzeugungsschicht und (3) eine Ladungstransportschicht.
- 5 Zwischen der leitfähigen Schicht (1) und der Ladungserzeugungsschicht (2) kann eine Zwischenschicht in Form einer Verklebungsschicht vorgesehen sein.

10

- Die Ladungstransportschicht wird erfindungsgemäß vorzugsweise durch Auftragen einer geeigneten Lösung einer Hydrazonverbindung der Formel (I) oder einer Ketazinverbindung der Formel (II) und eines Bindemittels in einem geeigneten Lösungsmittel und Trocknen der aufgetragenen Schicht gebildet. Beispiele für Bindemittel, die dafür eingesetzt werden können, sind Polysulfon, Acrylharze, Methacrylharze, Vinylchloridharz, Vinylacetatharz, Phenolharze, Epoxyharze, Polyester, Alkydharze, Polycarbonate, Polyurethan und Copolymere mit zwei oder mehreren Arten von wiederholenden Einheiten dieser Harze. Insbesondere sind Polyester und Polycarbonate bevorzugt. Foto-
- 15 leitfähige Polymere, beispielsweise Poly(N-vinylcarbazol), das selbst die Funktion des Ladungstransports aus-
- 20 übt, kann als Bindemittel eingesetzt werden.
- 25

- Das Gewichtsverhältnis, in dem dieses Bindemittel mit der Ladungen-transportierenden Verbindung vermischt wird, beträgt vorzugsweise 100:10 bis 100:500. Die Dicke der Ladungstransportschicht beträgt im allgemeinen 2 bis 100 μm , vorzugsweise 5 bis 30 μm . Die Ladungstransportschicht kann durch übliche Beschichtungsmethoden gebildet werden, beispielsweise durch Beschichtung mittels eines Abstreifmessers bzw. einer Klinge, Beschichtung mit einem
- 30
- 35

1 Meyer-Stab, Sprühbeschichtung, Tauchbeschichtung, Perlbeschichtung, Schlitzdüsenauftragsbeschichtung und Vorhangbeschichtung (Curtain coating).

5. Eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln kann für die Beschichtungslösung zur Bildung der erfindungsgemäßen Ladungstransportschicht verwendet werden. Typische Beispiele dafür sind aromatische Kohlenwasserstoffe, etwa Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen und Chlorbenzol, Ketone wie Aceton und 2-Butanon, halogenierte, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Ethylenchlorid, cyclische oder lineare Ether wie Tetrahydrofuran und Ethylether und Mischungen dieser Lösungsmittel.

Die Ladungstransportschicht gemäß der Erfindung kann ebenso eine Reihe von Zusatzstoffen enthalten, beispielsweise Diphenyl, chloriertes Diphenyl, o-Terphenyl, p-Terphenyl, Dibutylphthalat, Dimethylglycolphthalat, Dioctylphthalat, Triphenylphosphat, Methylnaphthalin, Benzophenon, chloriertes Paraffin, Dilaurylthiopropionat, 3,5-Dinitrosalicylsäure, Fluorkohlenstoffe, Siliconöl, Silikonkautschuk und ferner Phenolverbindungen wie Dibutylhydroxytoluol, 2,2'-Methylen-bis-(6-t-butyl-4-methylphenol), α -Tocopherol, 2-t-Octyl-5-chlorohydrochinon, und 2,5-Di-t-octylhydrochinon.

30 Als Ladungserzeugungsmaterial der Ladungserzeugungsschicht können irgendwelche Substanzen eingesetzt werden, die bei der Absorption von Licht mit einem hohen Wirkungsgrad Ladungsträger erzeugen. Bevorzugte Materialien dafür sind anorganische Substanzen etwa Selen, Selen-Tellur, Selen-Arsen, Cadmiumsulfid, amorphes Silicium und organische Substanzen,

- 1 wie Porylium-Farbstoffe, Thiopyrylium-Farbstoffe, Tri-
 arylmethan-Farbstoffe, Thiazin-Farbstoffe, Cyanin-Farb-
 stoffe, Phthalocyanin-Pigmente, Perylen-Pigmente, Indigo-
 Pigmente, Thioindigo-Pigmente, Chinacridon-Pigmente,
 5 Quadratsäure-Pigmente, Azo-Pigmente und polycyclische
 Chinon-Pigmente.

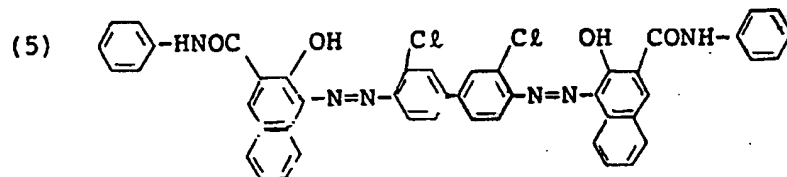
Die Stärke der Ladungserzeugungsschicht beträgt zweckmä-
 10 ßigerweise bis zu 5 μm , vorzugsweise 0,05 bis 3 μm .

Typische Beispiele des erfindungsgemäß verwendbaren La-
 dungserzeugungsmaterials sind nachstehend aufgeführt.

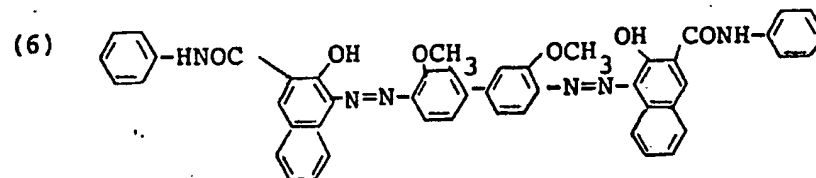
15 Ladungserzeugungsmaterial

- (1) Amorphes Silicium
 (2) Selen-Tellur
 (3) Selen-Arsen
 (4) Cadmiumsulfid

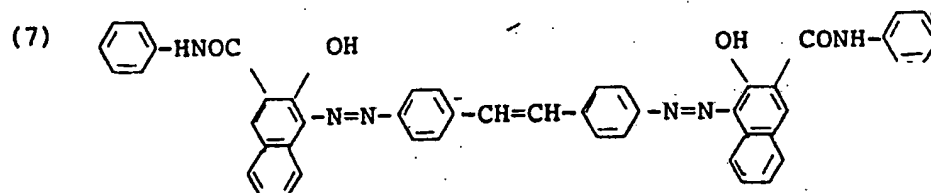
20



25



30

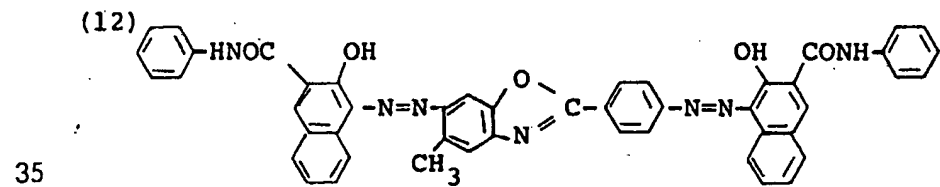
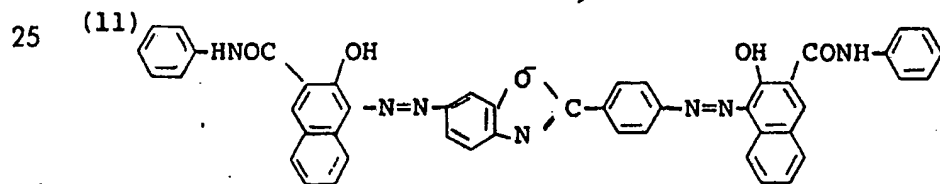
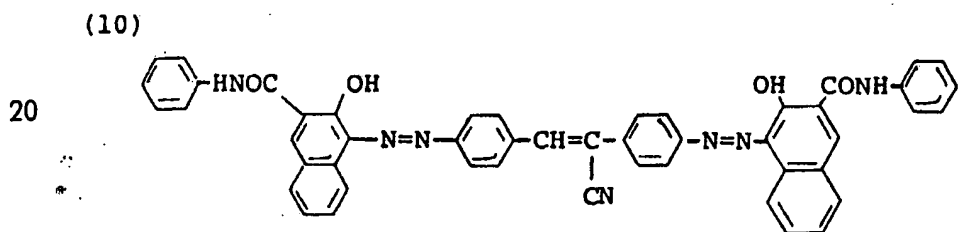
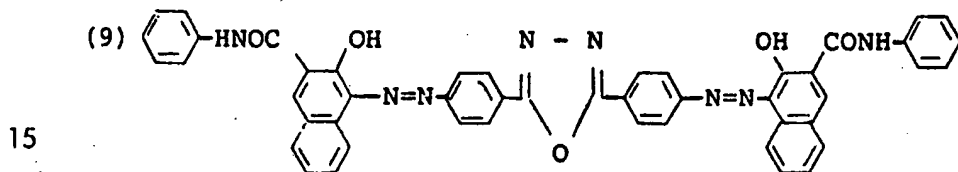
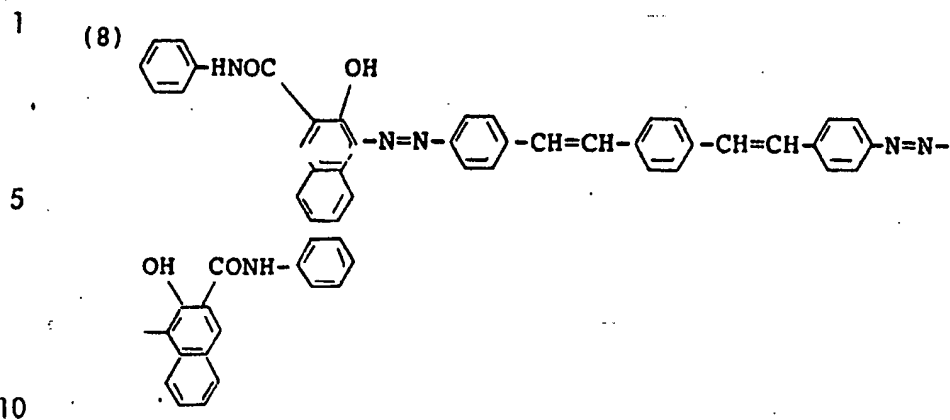


35

3147118

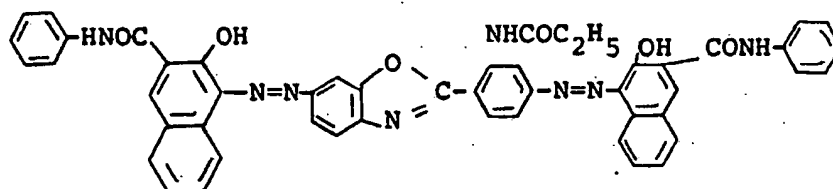
-33-

DE 1701



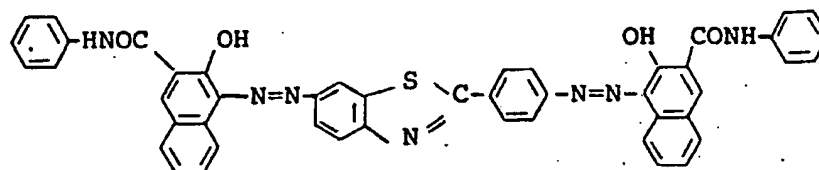
1 (13)

5



(14)

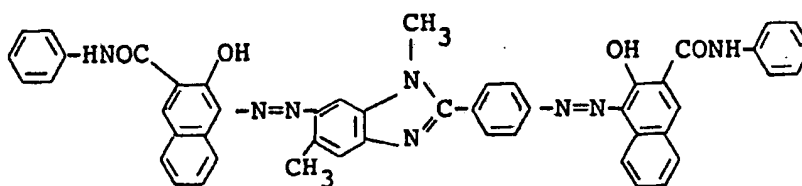
10



15

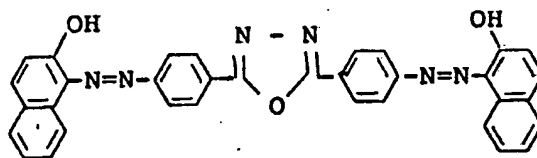
(15)

20



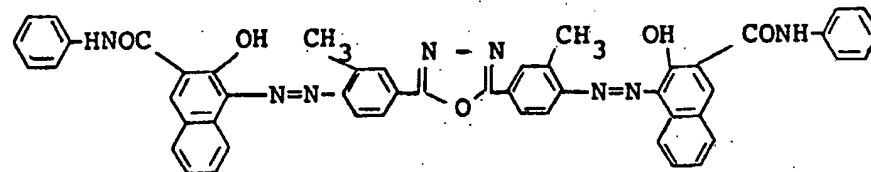
(16)

25



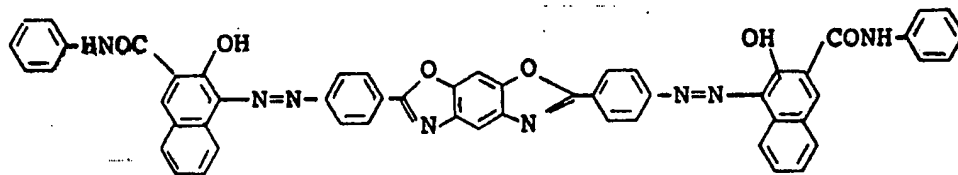
30 (17)

35



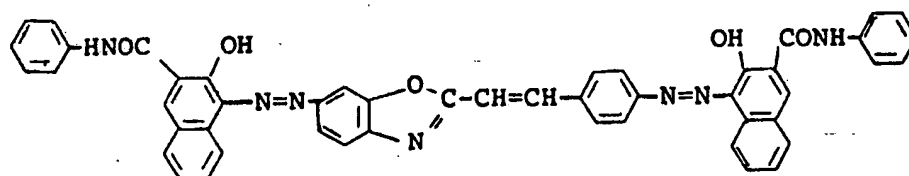
1
(18)

5



(19)

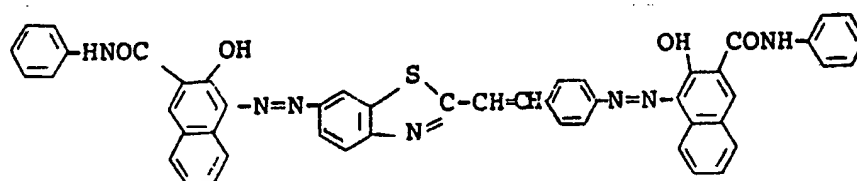
10



15

(20)

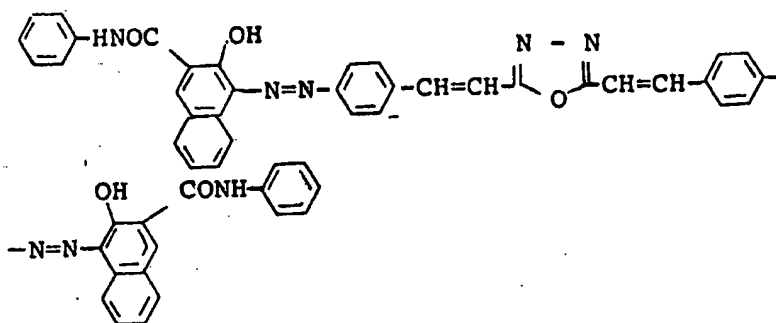
20



(21)

25

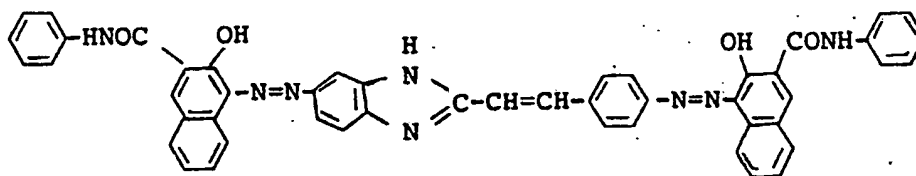
30



35

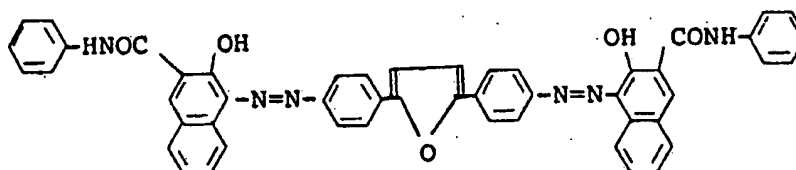
1 (22)

5



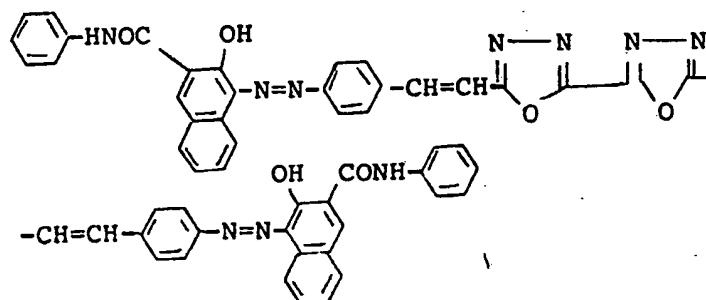
10 (23)

15



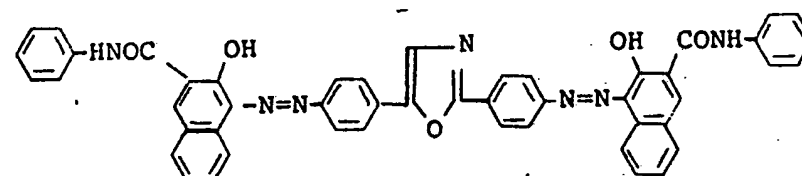
20 (24)

25



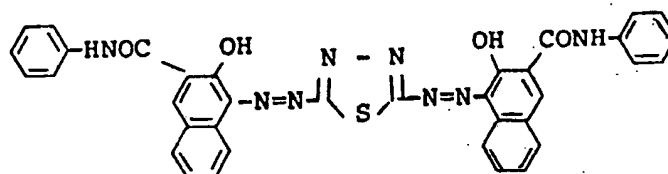
30 (25)

35



(26)

35



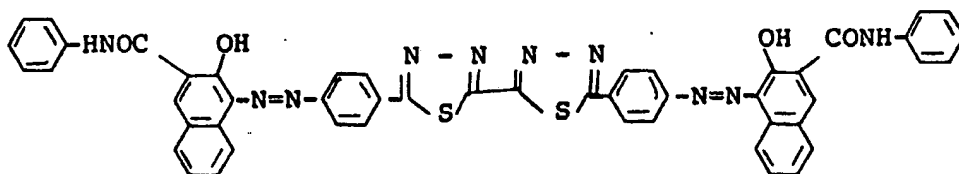
3147118

-37-

DE 1701

1. (27)

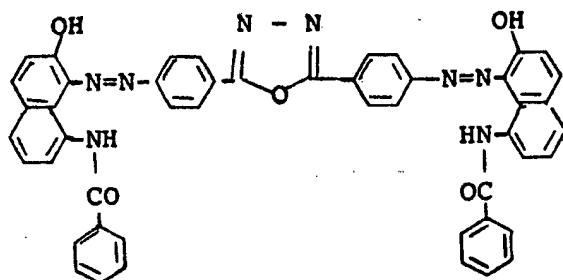
5



(28)

10

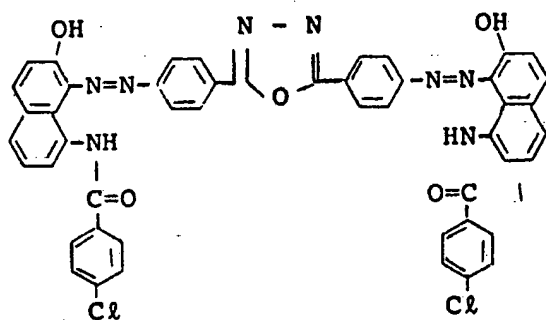
15



(29)

20

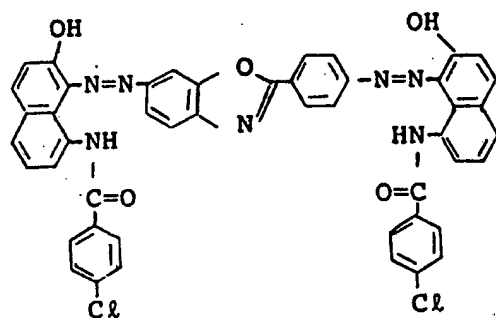
25



(30)

30

35

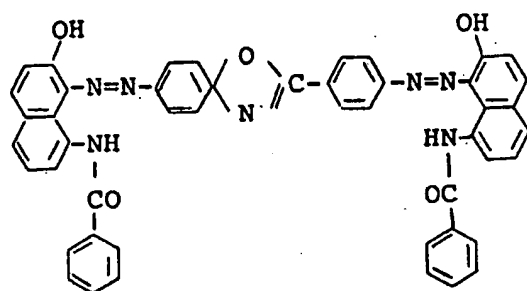


1

5

(31)

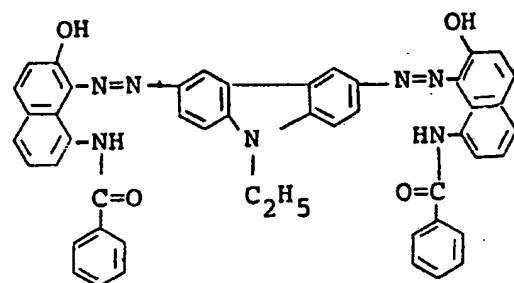
10



15

(32)

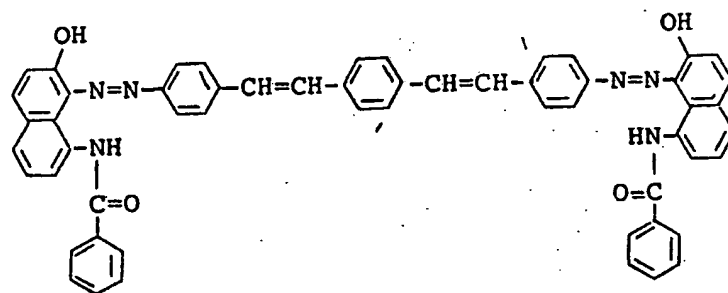
20



25

(33)

30



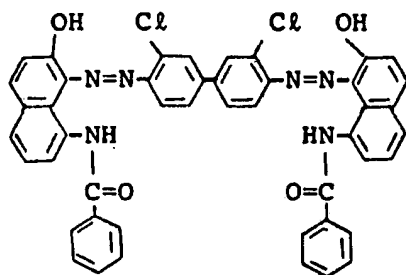
35

1

5

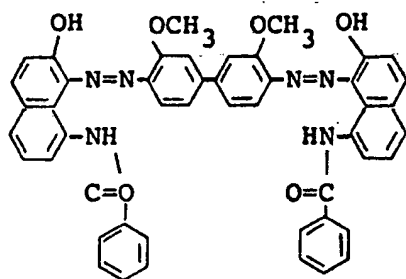
(34)

10



(35)

15

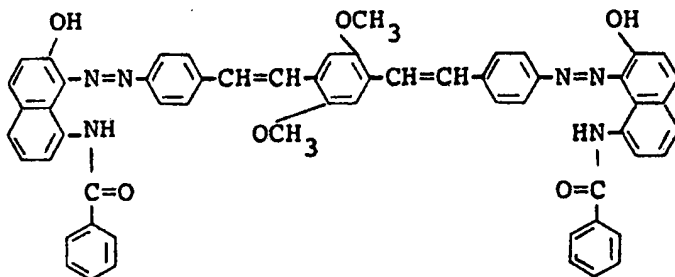


20

25

(36)

30



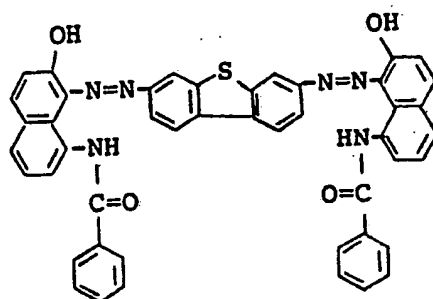
35

1

5

(37)

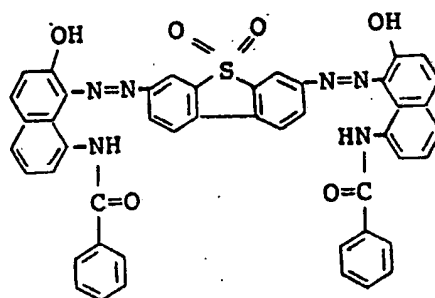
10



15

(38)

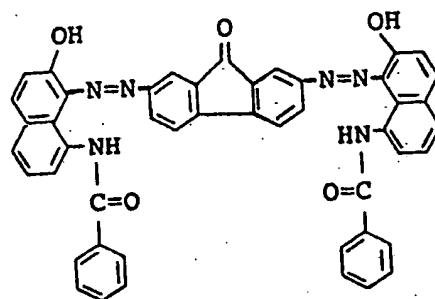
20



25

(39)

30



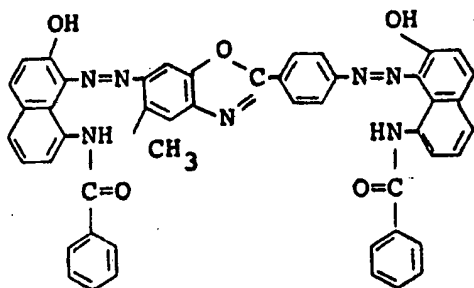
35

3147118

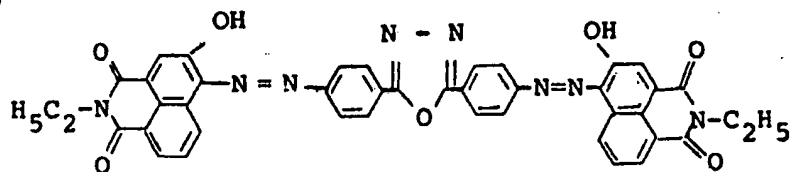
-41-

DE 1701

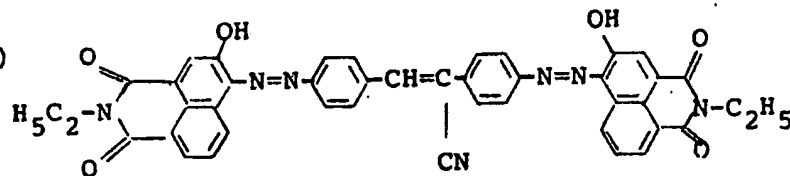
(40)



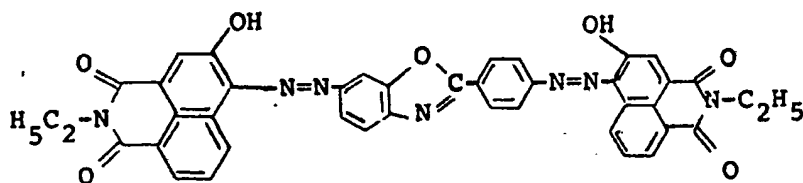
(41)



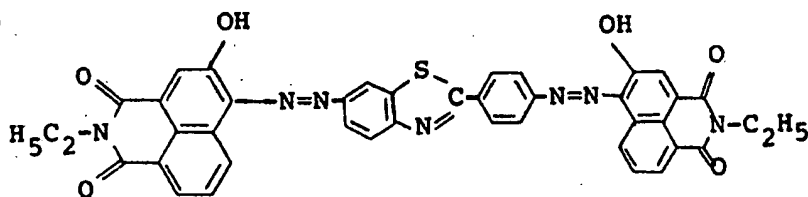
(42)



(43)



(44)



3147118

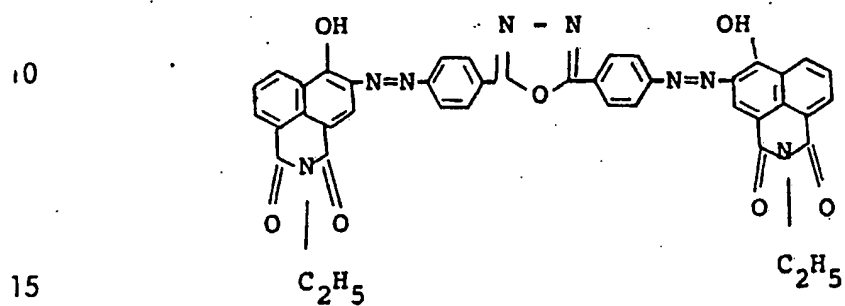
-42-

DF 1701

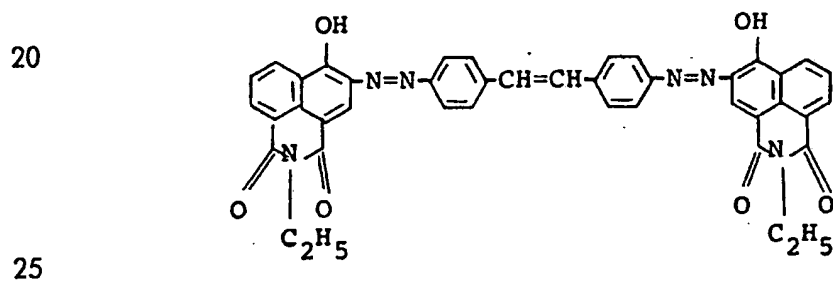
1

5

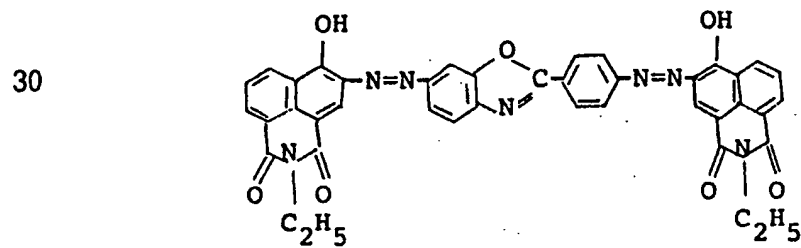
(45)



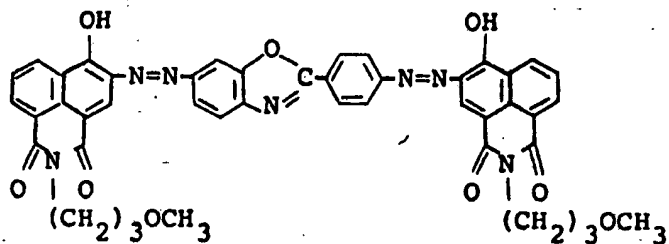
(46)



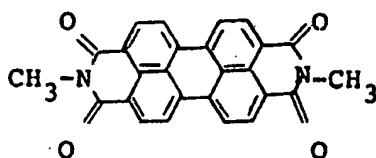
(47)



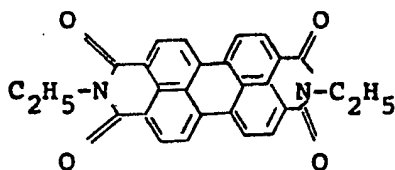
(48)



(49)



(50)



25

(51) Methin-Farbstoffe, die von Quadratsäure abgeleitet sind.

(52) Indigo-Farbstoffe (CI Nr. 78000)

(53) Thioindigo-Farbstoffe (CI Nr. 78800)

30

(54) Kupfer-Phthalocyanine

35

Diese Pigmente oder Farbstoffe können allein oder in Kombination mit anderen verwendet werden. Die Kristallformen dieser Pigmente können vom α -Typ, β -Typ oder irgendeinem anderen Typ sein, jedoch ist der β -Typ besonders bevorzugt.

1 Erfindungsgemäß kann die Bildung der Ladungserzeugungsschicht unter Verwendung der vorstehend erwähnten Pigmente durch Vakuumaufdampfung, Zerstäuben, oder Glimmentladung je nach Art der Pigmente durchgeführt werden. Je
5 nach Art des Pigmentes kann die Schicht auch gebildet werden, indem man eine Dispersion des Pigmentes in einer geeigneten Bindemittellösung durch ein geeignetes Beschichtungsverfahren aufbringt. Alternativ kann eine
10 Schicht des Pigmentes auch ohne Verwendung eines Bindemittels gebildet werden. Die Pigmentdispersion kann nach bekannten Methoden unter Verwendung einer Kugelmühle, eines Zerkleinerungsgerätes und dergleichen hergestellt werden. Die Teilchengröße der Dispersion beträgt gewöhnlich bis zu 5 μm , vorzugsweise 2 μm und insbesondere
15 0,5 μm . Diese Pigmente können auch in einer Lösung aufgebracht werden, nachdem sie in einem Lösungsmittel vom Amintyp, etwa Ethylendiamin, Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Diethylaminopropylamin, N-Aminoethylpiperazin, Benzyldimethylamin, α -Methylbenzyldimethylamin und Tridimethylaminomethylphenol aufgelöst wurden. Die Beschichtung kann durch übliche Beschichtungsmethoden, beispielsweise Beschichtung mit
20 tels einer Klinge, Beschichtung mit einem Meyer-Stab, Sprühbeschichtung, Tauchbeschichtung, Perlbeschichtung, Schlitzdüsenauftragsbeschichtung und Vorhangbeschichtung (Curtain coating) erfolgen.

30 Die Dicke der Ladungserzeugungsschicht beträgt erfindungsgemäß üblicherweise 5 μm oder weniger, vorzugsweise 0,01 bis 1 μm .

35 Zu Bindemitteln, die in einer solchen Dispersion eingesetzt werden können, gehören Poly(vinylbutyral), Poly

1 (methylmethacrylat), Polyester, Poly(vinylidenchlorid), Polyamide, chlorierte Kautschuke, Polyvinyltoluol, Polystyrol, Poly(vinylchlorid), Ethylcellulose, Polyvinylpyridin und Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

5 Der Bindmittelgehalt in der Ladungserzeugungsschicht beträgt üblicherweise bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 Gew.-%. Um die Träger in die Ladungstransportschicht, die über der Ladungserzeugungsschicht in dem erfindungsgemäßen elektrofotografischen, fotoempfindlichen Element
10 angeordnet ist, gleichförmig zu injizieren, kann die obere Deckfläche der Ladungserzeugungsschicht ggf. auf Hochglanz poliert werden.

15 Die leitfähige Schicht kann von irgendeinem Typ sein, sofern sie Leitfähigkeit besitzt.

• Verschiedene herkömmliche Bindemittel können als Material für die vorstehend erwähnte Verklebungsschicht verwendet
20 werden, einschließlich Casein, Poly(vinylalkohol), Nitrocellulose und Hydroxymethylcellulose.

Die Dicke der Verklebungsschicht beträgt gewöhnlich 0,1 bis 5 μm , vorzugsweise 0,5 bis 3 μm .

25 Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Hydrazon- und Ketazinverbindungen handelt es sich um Löcher transportierende Materialien. Wenn ein durch Laminieren einer leitfähigen Schicht, einer Ladungserzeugungsschicht und einer
30 Ladungstransportschicht in der erwähnten Reihenfolge hergestelltes, lichtempfindliches Element angewandt wird, muß deshalb die Oberfläche der Ladungstransportschicht negativ geladen werden. Bei der bildmäßigen Belichtung des geladenen fotoempfindlichen Elements mit einem Bildmuster.
35 werden in den belichteten Bereichen Löcher, die in der

1 Ladungserzeugungsschicht erzeugt worden sind, der La-
dungstransportschicht zugeführt bzw. in diese injiziert
und diese Löcher erreichen dann die Oberfläche und neu-
5 tralisieren negative Ladung, wodurch das Oberflächenpo-
tential abgeschwächt wird, was dazu führt, daß zwischen
den belichteten und den nicht belichteten Bereichen ein
elektrostatischer Kontrast hervorgerufen wird.

10 Zum Sichtbarmachen des elektrostatischen Kontrastes oder
des elektrostatischen Ladungsbildes können verschiedene
übliche Entwicklungsverfahren angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen Hydrazon- und Ketazinverbindungen sind
15 auch in anderen fotoempfindlichen Elementen als dem Typ
4) wirksam. Solche Ausführungsformen von lichtempfindli-
chen Elementen sind in einer Vielzahl von Patentschriften
und anderen Druckschriften beschrieben worden, von denen
einige nachstehend aufgeführt sind:

20

- (a) Lichtempfindliche Elemente, bei denen als Hauptbe-
standteile der fotoempfindlichen Schicht ein organi-
sches, fotoleitfähiges Material und ein kokristalli-
ner Komplex aus einem Farbstoff und einem Harz einge-
25 setzt werden (US-PS 3 684 502 usw.),
- (b) lichtempfindliche Elemente, bei denen eine Pigment-
dispersion in einer Löchermatrix eingesetzt wird
(japanische Offenlegungsschrift 18545/1972 usw.),
- (c) lichtempfindliche Elemente, bei denen ein durch Zuga-
30 be eines Farbstoffs sensibilisierter, organischer
Fotoleiter eingesetzt wird (US-PS 3832172 usw.),
- (d) lichtempfindliche Elemente, bei denen ein durch Kom-
binieren einer Elektronen abgebenden Substanz und
einer Elektronen anziehenden Substanz erhaltener
35 Charge-Transfer-Komplex eingesetzt wird (japanische
Offenlegungsschrift Nr. 16197/1968 usw.),

1 (e) lichtempfindliche Elemente, bei denen ein Charge-Transfer-Komplex eingesetzt wird, zu dem ein organisches oder anorganisches Ladungserzeugungsmaterial hinzugegeben worden ist (US-PS 3 775 105 usw.).

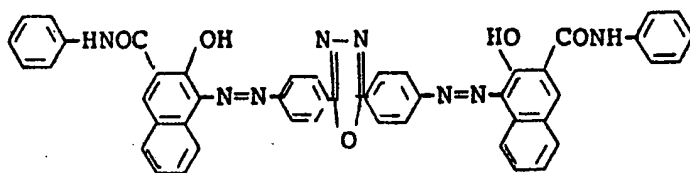
Die erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Elemente für elektrofotografische Zwecke können nicht nur in elektrofotografischen Kopiervorrichtungen, sondern in einem weiten Anwendungsbereich, beispielsweise bei Laser-Druckvorrichtungen, Kathodenstrahlröhren-Druckvorrichtungen und Systemen für die elektrofotografische Herstellung von Druckplatten eingesetzt werden.

15 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele
näher erläutert.

Beispiel 1

20 Eine Lösung von Casein in wässrigem Ammoniak (11,2 g Casein, 1 g 28 %iges, wässriges Ammoniak, 222 ml Wasser) wurde mittels eines Meyer-Stabes auf einer Aluminiumplatte aufgetragen und getrocknet, um eine Verklebungsschicht mit einem Flächengewicht von $1,0 \text{ g/m}^2$ zu bilden.

25 Eine Dispersion von 5 g eines Bisazopigments mit der Struktur



35

- 1 in einer Lösung von 2 g Vinylbutyralharz (Grad der Buty-
ralumwandlung: 63 Mol %) in 95 ml Ethanol wurde auf die
Haftschicht aufgebracht, um eine Ladungserzeugungsschicht
mit einem Flächengewicht von $0,2 \text{ g/m}^2$ nach dem Trocknen
5 zu bilden.

- Durch Auflösen von 5 g der vorstehend erwähnten Hydrazon-
verbindung (H-1) und 5 g eines Polycarbonats auf Bisphe-
10 nol A-Basis (über die Viskosität bestimmtes mittleres
Molekulargewicht: etwa 30 000) in 150 ml Dichlormethan,
wurde eine Lösung hergestellt, die auf die Ladungserzeu-
gungsschicht aufgebracht und getrocknet wurde, um eine
Ladungstransportschicht mit einem Flächengewicht von
15 10 g/m^2 zu bilden.

- Das auf diese Weise hergestellte elektrofotografische
fotoempfindliche Element wurde in einem statischen Ver-
fahren unter Verwendung einer elektrostatischen Kopierpa-
20 piertestmaschine (Modell SP-428, hergestellt von Kawa-
guchi Denki K.K.) bei $\ominus 5 \text{ kV}$ einer Koronaladung unterwor-
fen. Nach 10 Sekunden langem Stehen an einem dunklen
Ort wurde das fotoempfindliche Element mit einer Intensi-
25 tät von 5 lx belichtet, um die Ladungshalteeigenschaften
zu prüfen.

- Die Ergebnisse waren wie folgt, wobei $V_o(V)$ das ursprüng-
liche Potential ist, R_v das Ladungsrückhaltevermögen
30 nach 10 sekündigem Stehen an einem dunklen Ort bedeutet
und $E_{1/2} (\text{lx} \cdot \text{s})$ die Lichtmenge bedeutet, um das ur-
sprüngliche Potential zu halbieren:

- 35 $V_o : \ominus 480 \text{ V}, R_v : 82 \%, E_{1/2} : 3,6 \text{ lx.s}$

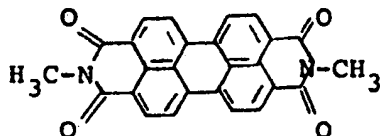
- 1 Die Messungen der Ladungshalteeigenschaften in den folgenden Beispielen wurden in gleicher Weise wie vorstehend durchgeführt, wenn nichts anderes bemerkt ist.

5

Beispiele 2 bis 18

- Das folgende Pigment wurde auf jeweils 100 µm dicken Aluminiumplatten durch Vakuumaufdampfung abgeschieden, um eine Ladungserzeugungsschicht mit einer Dicke von 0,15 µm auf jeder Aluminiumplatte zu bilden:

15



- Durch Auflösen von 5 g eines Polyesterharzes (Vylon 200, hergestellt von Toyobo Co., Ltd.) und jeweils 5 g der vorstehend erwähnten Hydrazonverbindungen (H-2 bis H-18) in 150 ml Dichlormethan wurde eine Lösung hergestellt, die auf jeder Ladungserzeugungsschicht aufgebracht und getrocknet wurde, um eine Ladungstransportschicht zu bilden.

Die Ladungshalteeigenschaften der auf diese Weise hergestellten elektrofotografischen Elemente sind in der Tabelle 1 gezeigt.

30

35

3147118

-50-

DE 1701

1

Tabelle 1

5

10

15

20

25

30

Beispiel Nr.	Verbindung Nr.	Vo (-V)	Rv (%)	El/2 (lx.s)
1	H-2	460	81	3.9
2	H-3	450	80	4.2
4	H-4	440	79	4.0
5	H-5	430	78	4.2
6	H-6	440	78	3.8
7	H-7	430	77	3.5
8	H-8	460	82	4.6
9	H-9	450	81	4.4
10	H-10	490	84	5.8
11	H-11	480	82	5.4
12	H-12	500	87	6.7
13	H-13	460	83	3.8
14	H-14	480	84	4.1
15	H-15	450	82	4.0
16	H-16	490	86	6.6
17	H-17	470	83	6.9
18	H-18	460	80	4.1

35

1

Beispiel 19

Selen-Tellur (Tellur 10 Gew.-%) wurde durch Vakuumauf-
dampfung auf eine Aluminiumplatte aufgetragen, um eine
5 Ladungserzeugungsschicht mit einer Dicke von 0,8 μm zu
bilden.

Dann wurde das gleiche Ladungstransportmaterial wie
im Beispiel 1 auf die Ladungserzeugungsschicht aufge-
10 bracht und getrocknet, um eine ähnliche Ladungstransport-
schicht mit einem Flächengewicht von 11 g/m^2 zu bilden.

Die Ladungshalteeigenschaften des so hergestellten elek-
trofotografischen, fotoempfindlichen Elementes waren
15 wie folgt:

V_0 : \ominus 510 V; R_v : 82 %, $E_{1/2}$: 2,7 lx.s

20

Beispiel 20

1 g Kupfer-Phthalocyanin vom β -Typ wurde in einer Lösung
dispergiert, die durch Auflösen von 5 g der Hydrazonver-
bindung (H-1), die auch im Beispiel 1 verwendet wurde,
25 und 5 g Poly(N-vinylcarbazol) (Molekulargewicht etwa
 $3,0 \times 10^5$) in 150 ml Dichlormethan hergestellt
wurde. Die Dispersion wurde auf die gleiche Casein-
schicht aufgetragen, die auf der gleichen Aluminiumplatte
wie im Beispiel 1 gebildet worden war, und getrocknet,
30 um eine fotoempfindliche Schicht mit einem Flächengewicht
von 10 g/m^2 zu bilden.

Die Ladungshalteeigenschaften des so hergestellten elek-
trofotografischen, fotoempfindlichen Elementes waren
35 wie folgt: In diesem Falle war das Element positiv aufge-
laden.

3147118

3147118

-52-

DE 1701

1 Vo : \oplus 460 V, Rv : 79 %, E1/2 : 16 lx.s

Beispiel 21

5 Eine Molybdänplatte bzw.-folie (Substrat) mit einer Dicke von 0,2 mm, dessen Oberfläche gereinigt worden war, wurde in einer definierten Lage in einer Glimmentladungs-Vakuumaufdampfkammer fest angeordnet. Die Kammer wurde auf etwa $6,65 \times 10^{-9}$ bar evakuiert. Danach wurde die
10 Eingangsspannung der Heizvorrichtung zum Erhitzen des Substrats erhöht, bis sich seine Temperatur auf 150°C stabilisiert hatte. Danach wurde eine Mischung von Wasserstoffgas und Silangas (10 Vol.-% Wasserstoffgas) in
15 die Kammer eingeführt und der Druck in der Kammer wurde auf 0,66 mbar stabilisiert, indem die Gaszufuhrmenge und das Hauptventil der Kammer reguliert wurden. Anschließend wurde eine Hochfrequenzstromquelle eingeschaltet, wodurch an die Induktionsspule eine Hochfrequenz-
20 spannung mit einer Frequenz von 5 MHz angelegt und in dem Innenraum der Vakuumaufdampfkammer, der von der Induktionsspule umgeben war, eine Glimmentladung mit einer Eingangsleistung von 30 W erzeugt wurde. Unter diesen Bedingungen wurde auf dem Substrat amorphes Silicium
25 entwickelt bzw. gebildet. Die gleichen Bedingungen wurden aufrechterhalten, bis sich ein Film mit einer Dicke von etwa $2 \mu\text{m}$ gebildet hatte. Durch Abschalten der Heizvorrichtung und der Hochfrequenzstromquelle wurde die Glimmentladung gestoppt. Nachdem die Substrattemperatur auf
30 100°C gefallen war, wurden die Ausströmventile des Wasserstoffgases und des Silangases geschlossen. Danach wurde der Druck in der Kammer auf $1,33 \times 10^{-8}$ bar reduziert und anschließend auf Atmosphärendruck zurückgebracht und schließlich das Substrat herausgenommen. An-
35 schließlich wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel

- 1 1 auf der Schicht aus amorphem Silicium eine Ladungs-
transportschicht ausgebildet.

5 Das so hergestellte fotoempfindliche Element wurde in
einer Ladungs-Belichtungs-Testmaschine einer Koronaladung
bei 6 kV ausgesetzt und unmittelbar danach mit einem
Bildmuster belichtet, indem das Licht von einer Wolfram-
lampe durch eine durchlässige Testkarte geschickt wurde.
10 Unmittelbar nach der Belichtung wurde ein positiv gelade-
ner Entwickler (mit einem Gehalt eines Toners und eines
Trägers) auf die Oberfläche des fotoempfindlichen Elemen-
tes kaskadenförmig auftreffen gelassen. Auf diese Weise
wurde ein gutes Tonerbild auf der Oberfläche des fotoemp-
15 findlichen Elementes erhalten.

Beispiel 22

20 Ein elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 herge-
stellt, außer daß die vorstehend erwähnte Ketazinverbin-
dung (K-1) als Ladungs-transportierendes Material anstel-
le der Hydrazonverbindung (H-1) verwendet wurde.

25 Die Ladungshalteeigenschaften des fotoempfindlichen Ele-
mentes waren wie folgt:

Vo : \ominus 580 V, Rv : 93 %, E1/2 6,9 lx.s

30

Beispiele 23 bis 32

Elektrofotografische, fotoempfindliche Elemente wurden
in gleicher Weise wie in den Beispielen 2 bis 18 herge-
35 stellt, außer daß die vorstehend erwähnten Ketazinverbin-

1 dungen (K-1 bis K-10) als Ladungs-transportierende Materialien anstelle der Hydrazonverbindungen einigemale verwendet wurden.

5 Die Ladungshalteeigenschaften der fotoempfindlichen Elemente sind in der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Ladungshalteeigenschaften

10

15

20

25

30

Beispiel Nr.	Verbindung Nr.	Vo (-V)	Rv (%)	E1/2 (lx.s)
23	K-1	580	91	7.1
24	K-2	580	92	7.8
25	K-3	600	90	8.7
26	K-4	590	94	10.2
27	K-5	610	93	9.1
28	K-6	580	90	9.3
29	K-7	590	91	8.0
30	K-8	590	93	10.8
31	K-9	600	93	8.3
32	K-10	570	92	8.0

35

1

Beispiel 33

5 Selen-Tellur (Tellur 10 Gew.-%) wurde auf einer Aluminiumplatte durch Vakuumbedampfung aufgetragen, um eine Ladungserzeugungsschicht mit einer Dicke von 0,8 μm zu bilden.

10 Danach wurde eine Ladungstransportschicht auf dieser Ladungserzeugungsschicht in der gleichen Weise wie im Beispiel 22 aufgebracht, so daß das Flächengewicht der Ladungstransportschicht 11 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ betrug.

15 Die Ladungshalteeigenschaften des so erhaltenen elektrofotografischen Elementes waren wie folgt:

Vo : \ominus 570 V, Rv : 91 %, E1/2 : 5,8 lx.s

20

Beispiel 34

Ein elektrofotografisches, fotoempfindliches Element wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 20 hergestellt, außer daß die Ketazinverbindung (K-1) anstelle der Hydrazonverbindung (H-1) verwendet wurde.

30 Die Ladungshalteeigenschaften des fotoempfindlichen Elementes waren wie folgt: In diesem Falle wurde das Element positiv aufgeladen.

Vo : \oplus 510 V, Rv : 88 %, E1/2 : 14 lx.s

35

1

Beispiel 35

Auf der im Beispiel 21 gebildeten Schicht aus amorphem
Silicium wurde eine Ladungstransportschicht in der glei-
5 chen Weise wie im Beispiel 22 gebildet.

Das zu erhaltene fotoempfindliche Element wurde in glei-
cher Weise wie im Beispiel 21 getestet und es wurde ein
gutes Tonerbild darauf erhalten.
10

15

20

25

30

35

3147118

- 57 -

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3147118
G 03 G 5/06
27. November 1981
1. Juli 1982

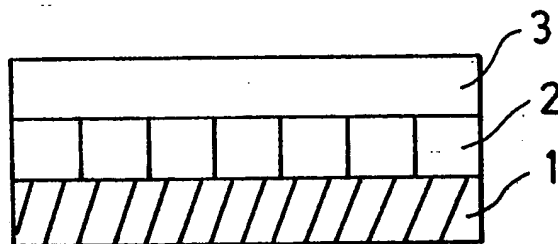


Fig. 1